

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-296804

(43)Date of publication of application : 09.10.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/42
H01L 21/027
H01L 21/308

(21)Application number : 2001-098842

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.2001

(72)Inventor : NAKAMURA MASAHIRO

(54) RESIST STRIPPER AND METHOD FOR STRIPPING RESIST USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist stripper excellent in safety.

SOLUTION: The resist stripper containing t-butylhydrazine or its salt is prepared and used for stripping a resist.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Exfoliation liquid for resists which comes to contain t-butyl hydrazine or its salt.

[Claim 2] Exfoliation liquid for resists characterized by containing t-butyl hydrazine or its salt, an alkanolamine compound, and water.

[Claim 3] Furthermore, exfoliation liquid for resists containing an aromatic series hydroxy compound according to claim 2.

[Claim 4] Furthermore, exfoliation liquid for resists containing an aromatic series carbonyl compound or its salt according to claim 3.

[Claim 5] The resist exfoliation approach of having the process which forms the resist film on the substrate which has a metal layer and an oxide film layer, the process which make the latent image of a pattern forming in the resist film using an activity radiation, the process which develop a pattern in developing negatives with a developer, the process which use the pattern which actualized as a mask and carry out oxide film etching, and the process which the substrate and the exfoliation liquid according to claim 1 to 4 after etching contact, and remove a resist.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-296804

(P2002-296804A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード(参考)
G 0 3 F	7/42	G 0 3 F	7/42
H 0 1 L	21/027	H 0 1 L	21/308
	21/308		21/30
			2 H 0 9 6
			E 5 F 0 4 3
			5 7 2 B 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-98842(P2001-98842)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 中村 昌洋

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社総合開発センター内

Fターム(参考) 2H096 AA25 AA28 GA08 HA11 LA03

5F043 CC16

5F046 MA02

(54) 【発明の名称】 レジスト用剥離液およびこれを用いたレジスト剥離方法

(57) 【要約】

【課題】 安全性に優れたレジスト用剥離液を得る。

【解決手段】 t-ブチルヒドラジン、またはその塩を含有してレジスト用剥離液を調製し、これをレジストの剥離に用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ϵ -ブチルヒドラジンまたはその塩を含有してなるレジスト用剥離液。

【請求項2】 ϵ -ブチルヒドラジンまたはその塩とアルカノールアミン化合物と水とを含有することを特徴とするレジスト用剥離液。

【請求項3】 更に芳香族ヒドロキシ化合物を含有する請求項2記載のレジスト用剥離液。

【請求項4】 更に芳香族カルボニル化合物またはその塩を含有する請求項3記載のレジスト用剥離液。

【請求項5】 金属層と酸化膜層とを有する基板上にレジスト膜を形成する工程、活性放射線を用いてレジスト膜にパターンの潜像を形成させる工程、現像液により現像することでパターンを顕像化する工程、顕像化したパターンをマスクとして酸化膜エッチングする工程、およびエッチング後の基板と請求項1～4のいずれかに記載の剥離液とを接触させてレジストを除去する工程を有するレジスト剥離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子製造において使用されるポジ型レジスト剥離液およびその利用に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子を製造する際、下地に配線層や絶縁膜を形成した後、その上にレジストを塗布、乾燥し、レジスト基板を得た後、露光、現像してレジストパターンを形成する。次いでそのパターンをマスクにしてエッチング処理をし、下地の配線層や絶縁膜にパターンを転写する。その後、不要になったレジスト膜を除去する工程があり、一般的には次の二つの方法が採用されている。一つは、剥離液を使用して不要になったレジスト膜を直接除去する方法であり、もう一つは、酸素プラズマ等によりレジストを灰化除去した後、レジストやその残さを、剥離液を用いて除去する方法である。いずれの方法であっても、生産工程において剥離液は、ディップ法、スプレー法などの方法でレジスト除去に用いられている。

【0003】 従来これらの剥離液として、アルキルベンゼンスルホン酸にフェノール系化合物や塩素系溶剤を配合した酸系剥離液や水溶性有機アミンと極性溶剤とからなるアルカリ性剥離液が使用されている。アルカリ性剥離液の中でも比較的アルカリ性の強いものは、前述のいずれの方法にも使用できるものが多く、種々のアルカリ性剥離液が提案された。このような剥離液として、例えば有機極性溶剤とアミンに腐食抑制剤として芳香族又は複素環構造を有する化合物を添加した剥離液（特開平5-45894号公報）、酸化還元電位を有する求核アミン化合物と有機溶剤と水からなる剥離液（特開平6-2

66119号公報）、有機溶剤と求核性アミンに特定の還元性化合物を添加した剥離液（特開平7-219241号公報）。

【0004】 特開平6-266119号公報では、酸化・還元を有する求核アミン化合物として、ヒドラジンまたはヒドラジン誘導体を用いる提案がなされているが、実施例において用いられているのはヒドラジンのみである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 近年、剥離液に関しては、毒性や安全性の面が重要視されている。上述したように剥離液に広く用いられているヒドラジンには爆発性があり、LD50が68mg/g（マウス）と高く、発ガン性もある。そこで、本発明は、高い洗浄力を維持しつつ毒性のない安全性に優れた成分からなる剥離液を得るべく鋭意検討した結果、 ϵ -ブチルヒドラジンもしくは、その塩を用いると、この目的を達成することを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】 かくして本発明の目的は、 ϵ -ブチルヒドラジンまたはその塩を含有するレジスト用剥離液が提供され、更に金属層と酸化膜層とを有する基板上にレジスト膜を形成する工程、活性放射線を用いてレジスト膜にパターンの潜像を形成させる工程、現像液により現像することでパターンを顕像化する工程、顕像化したパターンをマスクとして酸化膜をエッチングする工程、およびエッチング後の基板と当該剥離液とを接触させてレジストを除去する工程を有するレジスト剥離方法が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明に使用する ϵ -ブチルヒドラジン（ ϵ -C₄H₉NH-NH₂）は、起爆性がなく安全であり、LD50が680mg/g（マウス）、発ガン性もない。 ϵ -ブチルヒドラジンは、50%の水溶液で容易に入手することができる。また、その塩酸塩や硫酸塩などの無機酸塩を用いることもできる。また ϵ -ブチルヒドラジン単独で使用しても、その塩と混合して使用してもよい。半導体製造では残留金属イオンの存在が問題となるため、塩酸塩などのイオン源のない ϵ -ブチルヒドラジン単独での使用するのが望ましい。

【0008】 本発明の剥離液は上述した ϵ -ブチルヒドラジンを含有するものである。更に、良好な剥離性や防食性を確保するために、アルカノールアミン化合物、水、芳香族ヒドロキシ化合物、芳香族カルボニル化合物など各種の化合物を含有させることができる。本発明の剥離液は、 ϵ -ブチルヒドラジン以外に、ヒドラジン、メチルヒドラジン、イソプロピルヒドラジン、ベンジルヒドラジンなど他のヒドラジン化合物を含有していても良いが、全ヒドラジン化合物中、90重量%以上、好ましくは95重量%以上、より好ましくは99重量%以上

が ϵ -ブチルヒドラジンである場合に高い安全性が確保されるので望ましい。

【0009】本発明に使用するアルカノールアミン化合物としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのエタノールアミン類；モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミンなどのプロパノールアミン類； N -メチルエタノールアミン、 N 、 N -ジメチルエタノールアミン、 N -エチルエタノールアミン、 N 、 N -ジエチルエタノールアミンなどの N -置換エタノールアミン類、 N -メチルプロパノールアミン、 N 、 N -ジメチルプロパノールアミン、 N 、 N -ジエチルプロパノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-(2-アミノエトキシ)プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノールなどの N -置換プロパノールアミン類；等が挙げられる。これらの化合物は1種でも、2種以上を組み合わせる用いてもよい。上記化合物の中でも、剥離性の観点からエタノールアミン類や N -置換エタノールアミン類が好ましく、とりわけモノエタノールアミン、トリエタノールアミン、および N -メチルエタノールアミンが好適である。

【0010】芳香族ヒドロキシ化合物、芳香族カルボニル化合物またはその塩から選ばれる化合物などの防食剤を1種、あるいは2種以上を組み合わせる添加することにより、更に基板の金属膜の腐食を防ぐ防食性が得られる。芳香族ヒドロキシ化合物としては、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物やピロガロールなどの芳香族トリヒドロキシ化合物が挙げられる。芳香族カルボニル化合物としては、サリチル酸、アントラニール酸、没食子酸、安息香酸、ヒドロキシル安息香酸類などの芳香族カルボキシ化合物や、没食子酸アルキルのような芳香族エステル化合物等や、安息香酸アンモニウム塩などの芳香族カルボニル化合物の塩が挙げられる。

【0011】本発明の剥離液には、さらに、必要に応じて極性溶剤を添加することができる。極性溶剤の具体例としては、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、 N -メチルホルムアミドなどのホルムアミド類、 N 、 N -ジメチルアセトアミド、 N -メチルアセトアミド、 N 、 N -ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド類、 N -メチル-2-ピロリドン、 N -エチル-2-ピロリドンなどのピロリドン類、ジメチルイミダゾリジンなどのイミダゾリジン類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類が挙げられる。これらの化合物は1種でも、2種以上を組み合わせる用いてもよい。

【0012】本発明の剥離液の中でも、 ϵ -ブチルヒドラジンの他に、水およびアルカノールアミン化合物を含むもの、安全で、強力な剥離性を有する点で好ま

しい。 ϵ -ブチルヒドラジンを水溶液として用いる場合、この水溶液由来の水も、剥離液を構成する水であるし、 ϵ -ブチルヒドラジン水溶液とは別に添加された水も、剥離液を構成する水である。このような剥離液の各成分の配合比は、 ϵ -ブチルヒドラジン化合物が2~35重量%、好ましくは10~35重量%、水が2~70重量%、好ましくは15~55重量%、アルカノールアミン化合物が2~90重量%、好ましくは10~70重量%である。極性溶剤が使用される場合には、極性溶剤は通常30~95%、好ましくは40~90%の配合比で使用される。また芳香族ヒドロキシ化合物、芳香族カルボニル化合物は、それぞれ、0.1~10重量%、好ましくは0.5~10重量%の比率で配合されると防食性に優れた剥離液が得られる。

【0013】本発明の剥離方法は、金属層と酸化膜層とを有する基板上にレジスト膜を形成する工程、活性放射線を用いてレジスト膜にパターンの潜像を形成させる工程、現像液により現像することでパターンを顕像化する工程、顕像化したパターンをマスクとして酸化膜をエッチングする工程、およびエッチング後の基板と本発明の剥離液とを接触させてレジストを除去する工程を有する。このような剥離方法を、具体的に以下に説明する。

【0014】シリコンウエハのような基板上に、アルミニウムなどの金属をCVDなどの方法により金属層を形成させ、次いで金属層の上に酸化ケイ素などの酸化膜を形成させた金属配線用基板を得る。この基板の酸化膜上にレジストを塗布し、乾燥してレジスト膜を形成させた後、 g 線、 i 線、遠紫外線などの活性放射線を用いてレジスト膜にパターンの潜像を形成させる。潜像は現像液により現像することでパターンを顕像化し、このパターンをマスクとして酸化膜をフッ素系エッチングガス、プラズマ等によりドライ・エッチングする。その後、レジストの残る基板を本発明の剥離液と接触させて、直接レジストを除去するか、あるいは、常法に従ってレジストを灰化させ、レジストの一部を除去した後、基板と本発明の剥離液とを接触させレジストやその残さを除去する。剥離液と接触した後の基板は、超純水で洗浄され、乾燥されることによって、レジスト残さのない基板となる。剥離液と基板とを接触させる方法に特別な制限はなく、基板を剥離液に浸漬するディップ法、基板に剥離液を噴霧するスプレー法など一般的な方法が挙げられる。本発明の剥離液は、100℃以下、好ましくは40~100℃、より好ましくは50~75℃でレジストを除去することができる。

【0015】上述の工程で用いられるレジストとしては特に制限はなく、一般的なレジストを用いれば良い。このレジストを用いて得られるパターンはポジ型であってもネガ型であってもよいが、本発明の剥離液が良好な剥離性能を発揮するという観点からポジ型が望ましい。現像液としては、現像液は、レジストの溶解性に合わせて

任意に設計されたものでよく、例えば、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液やキシレンなどの一般的な現像液が挙げられる。現像方法は、パドル法、ディップ法、スプレー法など一般的な方法でよい。

【0016】

【実施例】以下、実施例を用いて、本発明を具体的に説明するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

(実施例1～5、比較例1～2) シリコンウエハ上にアルミニウム、酸化膜を順次成膜し、その酸化膜上に市販のポジ型レジスト組成物を塗布、乾燥してレジスト膜を形成した後、パターンを転写し、これをマスクとして酸化膜をエッチングし除去した。続いてアッシングすることによりレジスト膜を80%以上除去し、無機有機物が混在する残さ物が残存しているウエハを得た。次に液温65℃に保持した表1に示す組成の剥離液中に、このウエハを浸漬した後、超純水で洗浄の後、スピン乾燥を行った。処理後のウエハはSEM(走査型電子顕微

鏡)にて観察し、残存するレジスト膜やエッチング残さ物の有無から剥離性を確認し、またエッチングにより出てきたアルミニウムの腐食の度合いを確認した。これらの判断基準は以下の通りである。得られた結果を表1に示す。

【0017】(1) 剥離性

◎: 10分以下で剥離する

○: 10～20分で剥離する

×: 20分以上経過しても剥離できない

(2) 腐食抑制効果

◎: 全く腐食なし

○: 銅表面が若干劣化しているが、腐食のレベルではない。

△: 一部腐食あり

×: 激しく腐食、もしくは完全に溶解

【0018】

【表1】

		剥離液組成(重量部)					剥離性評価	
		ヒドラジン化合物	水	アルコールアミン	極性溶剤	防食剤	剥離性	防食性
実施例	1	10%t-ブチルヒドラジン水溶液(32)	0	MEA(63)	なし	カテコール(5)	◎	○
	2	10%t-ブチルヒドラジン水溶液(20)	0	AEE(79)	なし	没食子酸(1)	◎	◎
	3	10%t-ブチルヒドラジン水溶液(15)	5	NMEA(76)	なし	ピロガロール(4)	◎	◎
	4	10%t-ブチルヒドラジン水溶液(20)	0	MEA(25)	DMAC(50)	安息香酸(5)	○	◎
	5	10%t-ブチルヒドラジン水溶液(28)	0	AEE(27)	NMP(40)	安息香酸アンモニウム(5)	○	◎
比較例	1	10%イソプロピルヒドラジン水溶液(25)	5	MEA(30)	DMSO(30)	カテコール(5)	×	○
	2	10%ベンジルヒドラジン水溶液(25)	0	NMEA(70)	なし	安息香酸(5)	×	○

【0019】表中の略号は以下の通りである。

MEA: モノエタノールアミン

AEE: 2-(2-アミノエトキシ)エタノール

NMEA: N-メチル-2-エタノールアミン

DMAC: N, N-ジメチルアセトアミド

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

DMSO: ジメチルスルホキシド

【0020】以上の結果から、毒性が確認されていない

ヒドラジン類の中で、t-ブチルヒドラジンを選択することにより、安全性が高く、優れた剥離性を有する本発明のレジスト用剥離液が得られ、この剥離液を用いることで、エッチング工程やアッシング工程に曝され変質したフォトリソグラフやその残さ物を十分に剥離し、アルミニウム等の金属膜を腐食することなくレジストを剥離することができることがわかった。